

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-110124

(43)Date of publication of application : 30.04.1993

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 03-271033

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 18.10.1991

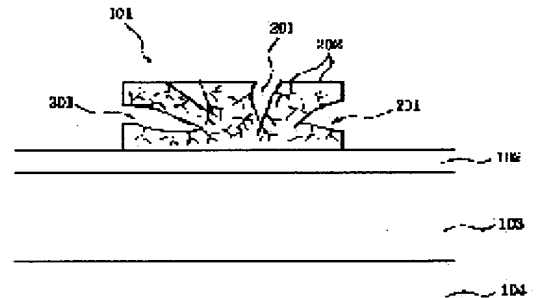
(72)Inventor : TAKEHARA NOBUYOSHI

(54) SOLAR BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a solar battery improved in environmental resistance, and particularly in durability so that a short circuit between solar battery electrodes is prevented also against the permeation of water and a conversion efficiency is not deteriorated.

CONSTITUTION: In a current-collecting grid electrode 101 composed of the mixture of conductive substrate and resin, the volume of a hole of diameter $0.1\mu\text{m}$ or more out of holes 201, 202 being in the grid electrode is 0.04cc/g and less.



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-110124

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7376-4M

H 0 1 L 31/ 04

M

審査請求 未請求 請求項の数5(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平3-271033

(22)出願日 平成3年(1991)10月18日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 竹原 信善

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ

ン株式会社内

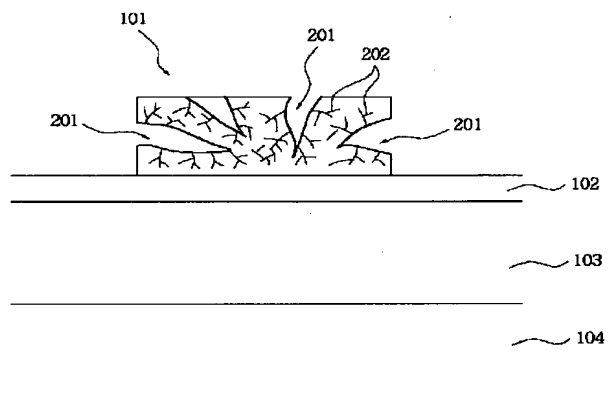
(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

(54)【発明の名称】 太陽電池

(57)【要約】

【目的】 本発明は、耐環境性、特に水分の浸透に対しても太陽電池電極間の短絡を防止し、変換効率の劣化しない耐久性の向上した太陽電池を提供することにある。

【構成】 本発明は、導電性基質と樹脂の混合物からなる集電用グリッド電極101において、グリッド電極に存在する空孔201、空孔202のうち径が0.1 μ m以上である空孔の容積が0.04cc/g以下であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光電変換半導体層と、前記光電変換半導体層に電気的に接続された導電性基質と樹脂とを含む材料より構成された電極とを有する太陽電池において、前記電極に存在する空孔のうち径が0.1μm以上である空孔の容積が0.04cc/g以下であることを特徴とする太陽電池。

【請求項2】 光電変換半導体層と、前記光電変換半導体層に電気的に接続され導電性基質と樹脂とを含む材料より構成された電極とを有する太陽電池において、前記電極に存在する空孔のうち径が20オングストローム以上である空孔の容積が0.04cc/g以下であることを特徴とする太陽電池。

【請求項3】 前記グリッド電極中に占める前記導電性基質の重量の比率が70%以上であることを特徴とする請求項1及び2に記載の太陽電池。

【請求項4】 前記樹脂がウレタン系又はエポキシ系、或いはポリイミド系の樹脂であることを特徴とする請求項1ないし3に記載の太陽電池。

【請求項5】 前記電極中に不純物として含まれる塩素濃度が0.1重量%以下であることを特徴とする前記の請求項1ないし4に記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は各種電子機器の電源或いは発電施設等の電力源として用いられる太陽電池に関する。更に詳しくは、その電極構造が改良され耐環境性に優れた太陽電池に関するものである。

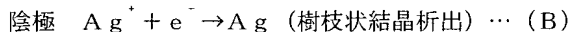
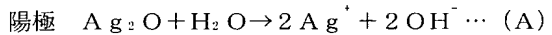
【0002】

【従来の技術】近年、地球温暖化、原発事故による放射能汚染など、環境とエネルギーに対する関心が非常に高まっている。こうした中で、太陽電池は再生可能、かつ無尽蔵なクリーンエネルギー源として世界中から期待されている。現在太陽電池としては、単結晶シリコンを用いたもの、多結晶シリコンを用いたもの、アモルファスシリコンを用いたものの三種類が多く使われている。アモルファスシリコン太陽電池は、変換効率こそ結晶系の太陽電池に及ばないものの、大面積化が容易かつ、光吸収係数が大きいので薄膜で動作するなどの結晶系太陽電池にはない優れた特徴を持っており、将来を有望視されている太陽電池の一つである。数百MWの生産量に達したときには、コストが結晶系よりもはるかに安価になると見込まれているため、世界中で精力的に研究が為されている。従来の太陽電池の一例を図2に示す。導電性基板104上に、アモルファスシリコンより成る光電変換半導体層103が形成され、反射防止層を兼ねた透明導電層102がその上に形成されている。透明導電層の上に、集電用グリッド電極101が形成されている。光が図2のごとく、グリッド電極101の方から光電変換層103に入射すると、光のエネルギーは該変換層内で

電流に変換され、透明導電層102を通じて、集電用グリッド電極101と導電性基板104より、出力として取り出される。光電変換層は、少なくとも一つ以上のpin接合あるいはpn接合を含んでおり、p側は陽極として、n側は陰極として働く。

【0003】これらの太陽電池を屋外等で使用する場合には、特に優れた耐環境特性が要求される。しかしながら、従来のグリッド電極においては、電極中の空孔からの水分透過により太陽電池電極間の短絡が起り、これが変換効率の低下を引き起す1つの原因となっていることが本発明者の研究により判明した。例えば、従来のグリッド電極の構成としては、特開昭59-167056号公報、特開昭59-167057号公報、特開昭59-168669号公報等に開示されている。具体的には、特開昭59-167056号公報に記載されている技術によれば、グリッド電極は銀80wt%、フェノール樹脂20wt%からなる導電ペーストから構成されているが、この技術では耐久性がなく時間を経るにつれ空孔容積が増加してしまう。このように従来の技術では耐環境性に対して変換効率の劣化しない太陽電池を造ることが困難であった。この点について以下に詳述する。

【0004】一般に数W以上の出力を持つ太陽電池は屋外で使用される。このため、温度・湿度に対する、いわゆる耐環境特性が要求される。特に集電用グリッド電極を有する太陽電池の場合、外界からの水分浸透と自らの光起電力によって、グリッド電極中に含まれる銀等の導電性基質が溶け出し、ピンホール、はく離等の欠陥部分を通じて拡散し、太陽電池の正負極間を短絡し、変換効率を大幅に下げてしまうことがあった。例えば、導電性基質が銀である場合、陽極及び陰極側で下記化学式の様に反応が進み、短絡が生じる。



【0005】この様子を図3に示す。陽極側集電電極101から生じた銀イオン305が、光の吸収によって生じる電界のために、光電変換半導体層103に存在しているピンホール306に入り込み、導電性基板104に付着して樹枝状結晶307を形成する。該樹枝状結晶が成長すると太陽電池の集電電極101と導電性基板104との間が電気的に短絡し、太陽電池の出力が十分に取れなくなる。即ち変換効率の劣化が生じる。

【0006】（発明の目的）本発明は、係る欠点に鑑み為されたもので、耐環境性、特に水分の浸透に対しても変換効率の劣化し難い太陽電池を提供することにある。

【0007】本発明の目的は、光電変換半導体層と、前記光電変換半導体層に電気的に接続され導電性基質と樹脂とを含む材料より構成された電極と、を有する太陽電池において、前記電極に存在する空孔のうち径が0.1μm以上である空孔の容積が0.04cc/g以下であることを特徴とする太陽電池により達成される。

【0008】本発明によれば、電極に存在する空孔より水分が侵入し電極が腐食し破損することが防止でき、太陽電池の優れた光電変換効率を長期間維持することができる。

【0009】（好適な実施態様の説明）本発明に用いられる光電変換半導体層としては、単結晶半導体層や、非単結晶半導体層としての多結晶半導体層或いは非晶質半導体層又は微結晶半導体層が挙げられる。具体的には、上記結晶構造のシリコン、ゲルマニウム、カーボン、シリコンゲルマニウム、シリコンカーバイド、CdSe、CdSeTe、CdTeAs、ZnSe、GaAs等である。そして、光起電力を発生する為に、これら光電変換半導体層を用いて、Pn接合、Pin接合、ショットキー接合、ヘテロ接合等を形成する。

【0010】本発明に用いられる電極は、上記光電変換半導体層の少なくともいずれか一方の面に対して直接或いは間に他の層を介して間接的に配設される。

【0011】以下、本発明に用いられる電極について説明するが、その技術内容を理解し易くする為に本発明に係る太陽電池の一例として、導電性基板上に堆積したアモルファスシリコンを光電変換半導体層として用いる場合について詳述する。

【0012】平坦な導電性基板上にシランガス等のプラズマCVDにより、少なくとも一つ以上のpin接合を有する非晶質シリコン層を形成する。導電性基板としては、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン、カーボンシート等が使用できる。また、樹脂基板上に金属等を蒸着したものを基板として用いることもできる。

【0013】このような基板上に更に酸化インジウム、酸化錫などからなる透明導電層を蒸着、或いはスプレー法などで形成する。

【0014】そして、さらに、導電性基質と樹脂とを含む導電性ペーストをスクリーン印刷法や凸版印刷法によって透明導電層上に塗布し、100～200℃の温度で硬化して、集電用グリッド電極を付与する。ここで本発明の太陽電池を構成するためには、本発明者の鋭意研究の結果独自に見いだされた下記の観点に立って、導電性ペーストを選択あるいは調整することが最も重要である。

【0015】（1）導電性ペーストに含まれる溶剤量を可能な限り少なくする。

【0016】（2）樹脂が架橋する際の揮発分が極力少ない樹脂を使用する。

【0017】本発明者によって見いだされた上記観点を満たすペーストを用いることによって、本発明の太陽電池を構成することができる。導電性ペーストには多くの場合、取扱が容易になるようにカルヒドルアセテート、ブチルセルロブゾアセテート、多価アルコール系等の溶剤が含まれるが、これはグリッドの空孔量増加をもたらすので可能な限り少ない方がよく、無溶剤タイプのペー

ストが最も好ましい。図6はこれら溶剤重量を減少させるにつれ、空孔容積が減少することを示している。導電性基質としては、銀、銀パラジウム合金、銀とカーボンの混合物、銅、ニッケル、アルミニウム、金等を用いることができる。グリッド電極として電流を流すために必要な導電率を得るために、導電性基質は70重量%、好ましくは75重量%以上とすることが望ましい。また、樹脂としてはウレタン系、エポキシ系、ポリイミド系、ポリエステル系、フェノール系、ビニル系、アクリル系等が好適に用いられる。特に耐水性和経済性の観点から、エポキシ系が最も好ましい。前記導電性ペーストの硬化温度は、樹脂の架橋密度を高めるためにできるだけ高い方がよいが、余り高すぎると樹脂の焼失によって空孔容積が増加してしまうため、本発明の目的を達成できる範囲において適当に選択設定する。例えばウレタン系、エポキシ系樹脂の場合には、200℃以下にすることが望ましい。また、ある程度の架橋密度を確保するためには、少なくとも100℃以上の温度を、10分以上かけて硬化させることが望ましい。また、導電性ペーストに含まれる塩素、ナトリウム等の不純物は、前記エレクトロマイグレーション反応において触媒として、銀イオンの生起を助長するため、できるだけ少ないことが好ましい。

【0018】次に、本発明に用いられる電極とそこに存在する空孔について詳述する。

【0019】図1は本発明の一実施態様による太陽電池を説明する為の模式図である。

【0020】集電電極101は基板104上に順次形成された光電変換半導体層103及び透明導電層102の上に設けられている。

【0021】ここで、201は例えば空孔径0.1μm以上の比較的大きな空孔を示し、202は空孔径0.1μm未満の比較的小さな空孔を示している。

【0022】本発明者らの知見によれば、水分は大きな空孔201を通じてミクロな反応場所である空孔202に到達するため該空孔201の容積を0.04cc/g以下と小さくしておくことで、水分の浸入を大幅に防ぐことができる。

【0023】空孔の形状としては電極表面における開口の形状及び電極内における各断面形状が、円、だ円、三角形、四角形等の多角形から星形に至るまであらゆる形状のものであってよい。そして各空孔は互いに連通していても、非連通状態にあってもよい。

【0024】本発明において定義するところの空孔径及び空孔容積は次のようにして求められる。

【0025】毛細管現象の法則に基づき水銀のような、ぬれを起こさない液体はほとんどの物質に対して90°～180°の接触角を示し、強制的に圧入されないかぎり細孔に入っていないか加えられる圧力と細孔寸法（径）に応じて正確に細孔中に入るため、かけた圧力の関数と

しての細孔の直径及び細孔へ水銀を圧入するのに使われた仕事から細孔への浸入水銀の体積が測定ができる水銀ポロシメトリーによってグリッド電極中の空孔径及び空孔容積が求められる。

【0026】本発明によれば電極中の空孔径0.1 μm 以上の空孔容積が0.04 cc/g 以下より好ましくは0.02 cc/g 以下となると、水分が導電性基質に到達しにくくなり、前記化学式(A)の反応が阻害され、銀イオンが生起しにくくなるため、短絡が生じず、従って変換効率の劣化もなくなるのである。

【0027】図7は、上記空孔容積を減少させることにより、1時間当りの漏れ電流増加量が減少し、空孔容積が0.04 cc/g 以下の場合には漏れ電流増加量が少なく、優れていることを示している。

【0028】図8は塩素濃度を変化させることによって、高温高湿度下で順バイアスの印加を行い塩素濃度を変化させた時の10時間後の漏れ電流を示し、さらに詳細に調べた一例を図9に示した。

【0029】図8及び図9により、電極中に不純分として含まれる塩素濃度が少ない程、10時間後の漏れ電流が少なく、特に0.10重量%以下の場合には漏れ電流がより少なくなり特に優れていることが示される。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、より詳細に説明する。

【0031】(実施例1)厚み8MIL、面積16 cm^2 のステンレス基板に、プラズマCVDによりアモルファスシリコンから成る光電変換層複数層を堆積し、その上に酸化インジウムからなる透明導電層をスパッタリングによって被着した。

【0032】次にウレタン系の樹脂と銀微粒子からなる導電性ペースト(導電性基質70重量%、溶剂量18重量%、樹脂12重量%)をスクリーン印刷し、130℃の温度で1時間硬化し、本実施例に係る太陽電池を構成した。水銀ポロシメトリーによって測定したグリッド電極中の直径20Å以上の総空孔容積は0.036 cc/g 、直径0.1 μm 以上の空孔容積は0.018 cc/g であった。

【0033】この太陽電池を、85℃、85%RHなる高温、高湿度下で1.2Vの順バイアスを印加し、適宜、太陽電池内に流れる漏れ電流を測定した。順バイアスは動作状態を模擬するためのものである。漏れ電流の増加率は、1時間あたり0.2 mA/cm^2 以下であり、銀の溶出が非常に少なくなっていることがわかった。この様子を図4のグラフに示す。図4の縦軸は単位面積当たりの漏れ電流値、横軸は時間を表している。実線Aで示したのが本実施例の漏れ電流の増加を示している。点線Bは、後述する比較例1の漏れ電流の増加を示している。

【0034】(比較例1)比較例としてポリエステル系

の樹脂と銀微粒子からなる導電性ペースト、デュポン社製商品名5007(導電性基質70重量%、溶剤25重量%、樹脂5重量%)を使用して、上記と同様の試験を行った。実施例1と同様の方法で測定した直径20Å以上の総空孔容積は0.065 cc/g であり、直径0.1 μm 以上の空孔容積は0.046 cc/g であった。漏れ電流の増加率は1時間あたり2.0 mA/cm^2 にも達していた。

【0035】(比較例2)ビニル系の樹脂と銀粒子からなる導電性ペースト(導電性基質70重量%、溶剤22重量%、樹脂8重量%)を使用し、実施例1と同様のテストを行った。直径20Å以上の総空孔容積は0.060 cc/g であり直径0.1 μm 以上の空孔容積は0.041 cc/g であった。もれ電流の増加率は1時間あたり1.8 mA/cm^2 であった。

【0036】(実施例2)実施例1と同様にして、エポキシ系樹脂と銀微粒子よりなるペースト(導電性基質80重量%、無溶剤)を使用して、太陽電池を作製した。硬化条件は、150℃、3時間とした。この時の直径20Å以上の総空孔容積は0.018 cc/g であり、直径0.1 μm 以上の空孔容積は0.030 cc/g であった。これは、ペーストに溶剤が含まれておらず、かつエポキシ系の樹脂は架橋時の揮発分が非常に少ないことに起因している。更に実施例1と同様、85℃、85%RHなる高温高湿度下で順バイアスを印加し、漏れ電流の増加を調べた。図5にこの結果を前記比較例1と共に示した。図5で実線Aが本実施例の漏れ電流を示しており、点線Bは前記比較例1の漏れ電流を示している。本実施例では、漏れ電流の増加率は、1時間あたり0.03 mA/cm^2 と前記比較例と比べて約1/100となっていた。これは、実施例1と比べても、ほぼ1/10であり、硬化時に揮発分の少ない導電性ペーストを用いることで、大きな効果があることを示している。

【0037】(実施例3)無溶剤のエポキシ系ペーストA及びBは、共に導電性基質75%、樹脂25%で、Aには初めから不純分を混入したものを、Bには不純分を除去したものを使用し、実施例1と同様の方法でタンデム型アモルファス太陽電池AとBを作製した。水銀ポロシメトリーにて測定した結果、直径20Å以上の総空孔容積はAが0.016 cc/g 、Bが0.018 cc/g であった。一方、直径0.1 μm 以上の空孔容積はA、B双方とも0.003 cc/g でほぼ同一の値を示していた。電極中の塩素濃度は、Aが0.01重量%、Bは検出できなかった。測定方法としてはイオン交換クロマトグラフィー法を用いた。使用機器の検出限界は、0.001重量%である。

【0038】前実施例と同様に高温高湿度下で順バイアス印加を行い、漏れ電流を測定した。初期の漏れ電流は、共に0.06 mA/cm^2 であった。10時間後の漏れ電流は、Aが0.2 mA/cm^2 、Bは0.07 mA/cm^2

A/cm^2 であった。塩素濃度の差によって、劣化速度に差がでることを示している。

【0039】

【発明の効果】本発明の効果は以下の通りである。

【0040】1. 直径が $0.1\mu m$ 以上の空孔容積が $0.04cc/g$ 以下となるグリッド電極を使用することで、水分透過による太陽電池電極間の短絡が防止でき、耐環境性に優れた太陽電池を提供できる。

【0041】2. グリッドに樹脂と導電性基質の混合物を使用するため、低温でグリッドを付与できるから、安価に太陽電池を製造できる。

【0042】3. 樹脂を含有したグリッドは、屈曲可能かつ機械的衝撃に対して丈夫なので、フレキシブルでしかも堅牢な太陽電池を提供できる。

【0043】以上述べてきたように、本発明によれば耐環境性に優れた太陽電池を安価に供給できるので、その工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

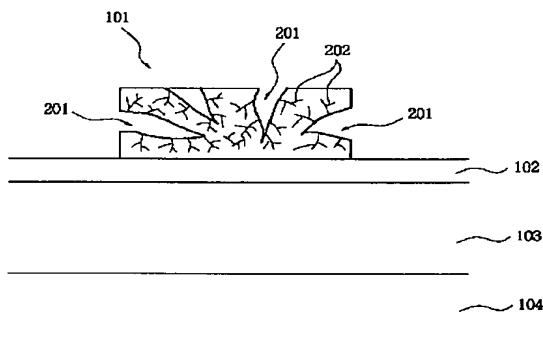
【図1】本発明の太陽電池。

【図2】従来の太陽電池。

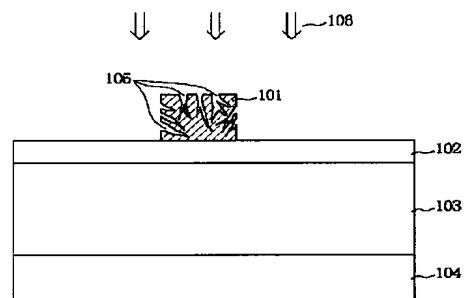
【図3】従来の太陽電池劣化の原理説明図。

【図4】実施例1の結果。

【図1】



【図2】



* 【図5】実施例2の結果。

【図6】溶剤重量の減少により空孔容積の改善を示す図。

【図7】空孔容積の改善により1時間当たりのもれ電流増加率が減少する図。

【図8】塩素濃度の含有量を減らすことによりもれ電流が改善する図。

【図9】塩素濃度の含有量を減らすことによりもれ電流が改善する図。

【符号の説明】

101 集電電極

102 透明導電層

103 光電変換半導体層

104 導電性基板

105 空孔

106 光

201 太い空孔

202 細孔

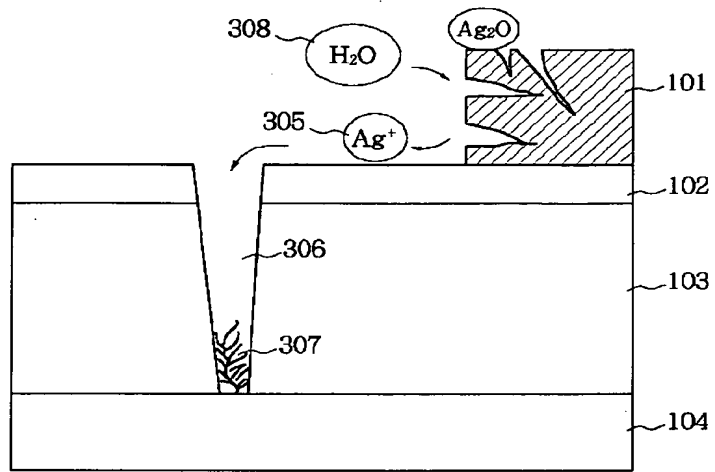
305 銀イオン

306 ピンホール

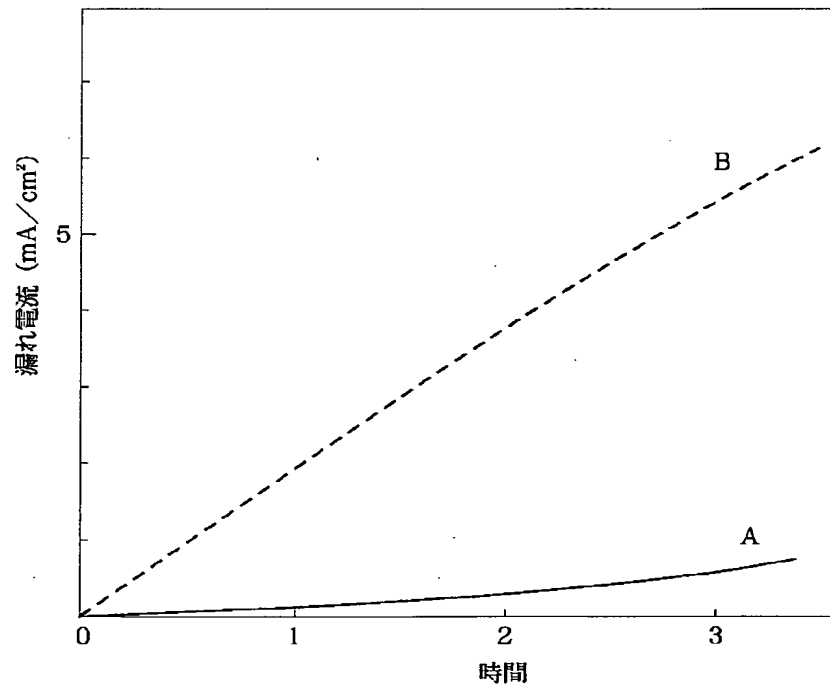
307 樹枝状結晶

308 水分

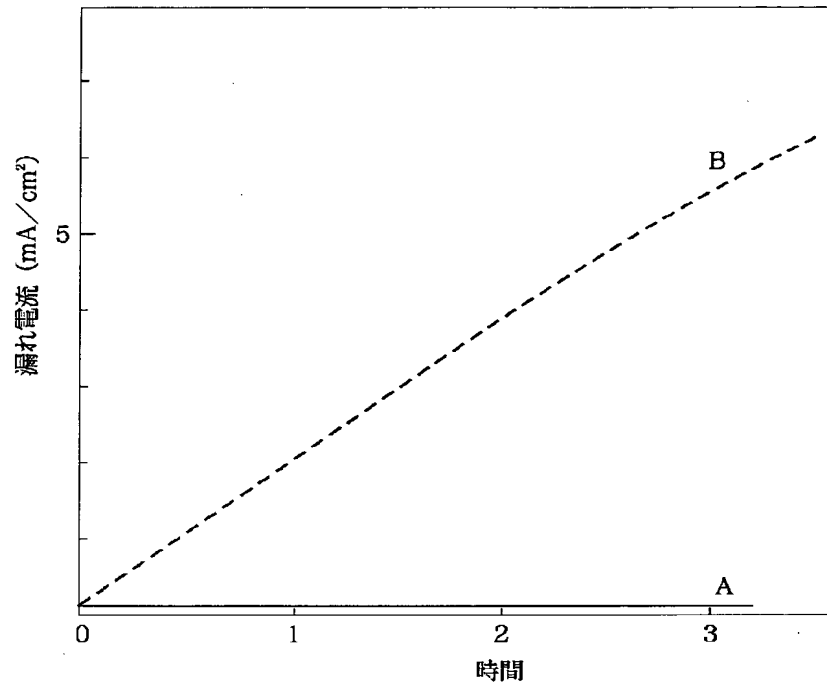
【図3】



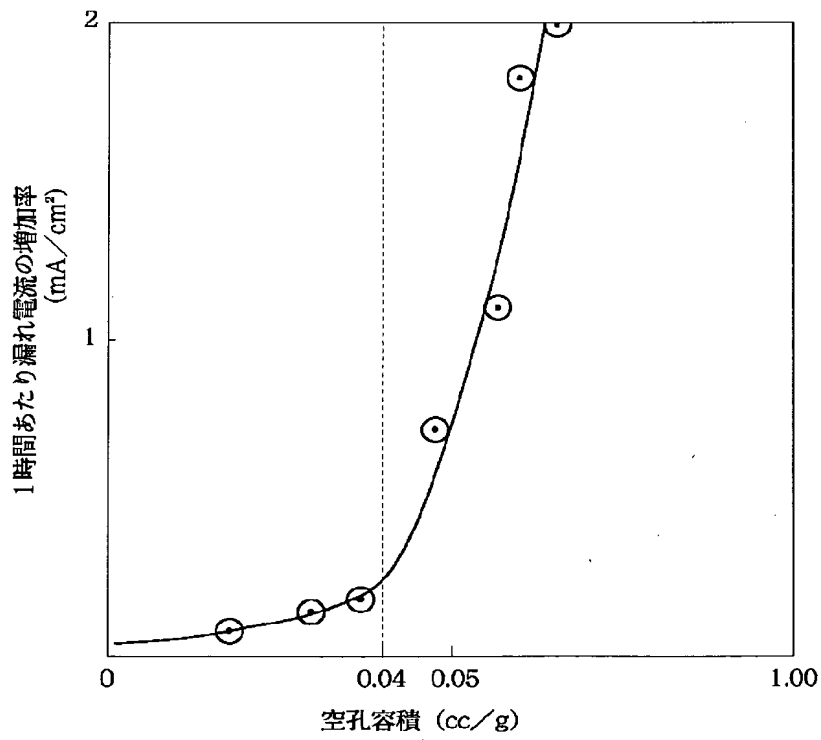
【図4】



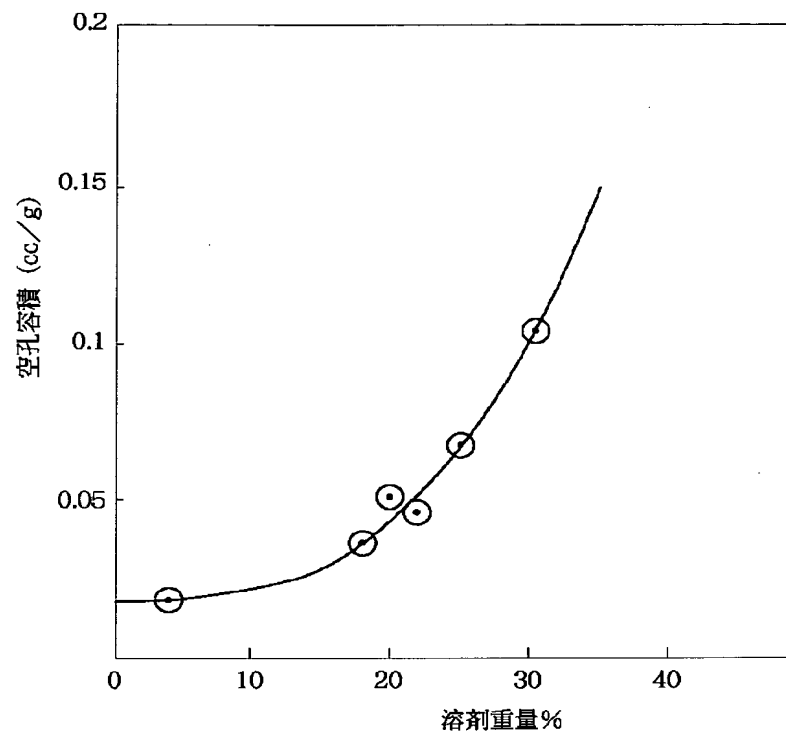
【図5】



【図7】

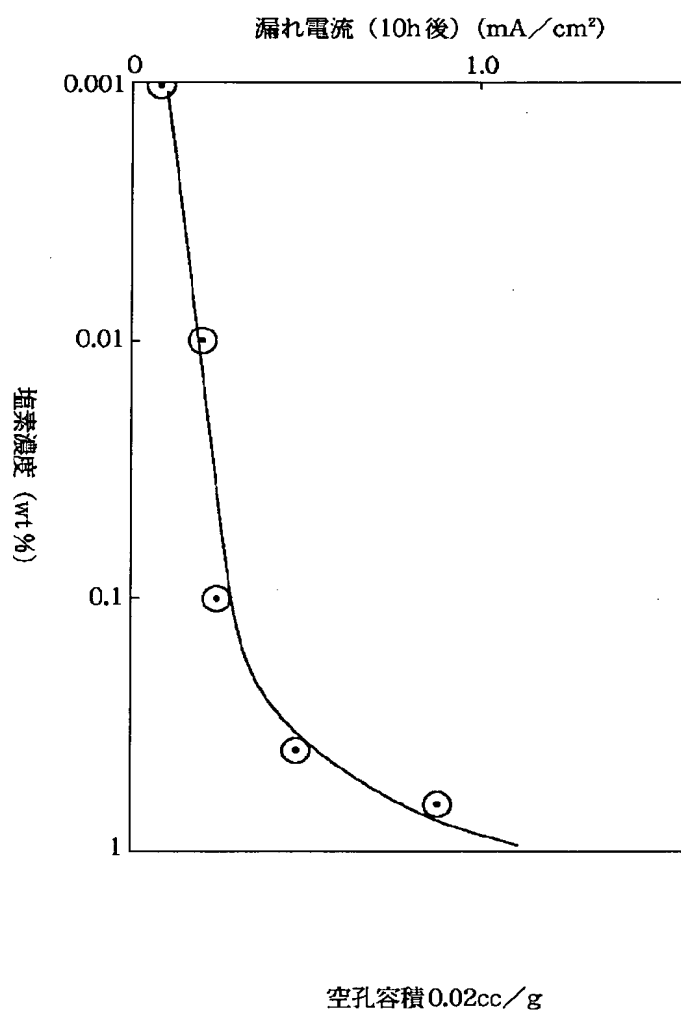


【図6】



溶剤重量%と空孔容積

【図8】



【図9】

